

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002361076
PUBLICATION DATE : 17-12-02

APPLICATION DATE : 06-06-01
APPLICATION NUMBER : 2001170865

APPLICANT : CMC GIJUTSU KAIHATSU KK;

INVENTOR : HISHIKAWA YUKIO;

INT.CL. : B01J 20/20 C01B 31/02 D01F 9/127 // C01B 3/00 F17C 11/00 H01M 8/04

TITLE : HYDROGEN STORAGE MATERIAL AND METHODS OF PRODUCING AND UTILIZING
THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage material having excellent hydrogen storage ability and being easily produced, and to provide methods of producing and utilizing the same.

SOLUTION: The hydrogen storage material is composed of amorphous carbon having a carbon film with the graphite structure on its surface. The preferable outer shape as its morphology is a coiled shape and the preferable aspect ratio is 3 to 10^7 . Further, it is preferable to improve the hydrogen storage ability by subjecting the produced hydrogen storage material to heating treatment or oxidation treatment or incorporating at least one of alkaline metals, alkaline earth metals, fluorine, iodine and sulfur into the storage material.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-361076

(43)Date of publication of application : 17.12.2002

(51)Int.Cl. B01J 20/20
C01B 31/02
D01F 9/127
// C01B 3/00
F17C 11/00
H01M 8/04

(21)Application number : 2001-170865 (71)Applicant : MOTOJIMA SEIJI
IWANAGA HIROSHI
FURUYA YOSHIO
CMC GIJUTSU KAIHATSU KK

(22)Date of filing : 06.06.2001 (72)Inventor : MOTOJIMA SEIJI
IWANAGA HIROSHI
FURUYA YOSHIO
HISHIKAWA YUKIO

(54) HYDROGEN STORAGE MATERIAL AND METHODS OF PRODUCING AND
UTILIZING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage material having excellent hydrogen storage ability and being easily produced, and to provide methods of

producing and utilizing the same.

SOLUTION: The hydrogen storage material is composed of amorphous carbon having a carbon film with the graphite structure on its surface. The preferable outer shape as its morphology is a coiled shape and the preferable aspect ratio is 3 to 107. Further, it is preferable to improve the hydrogen storage ability by subjecting the produced hydrogen storage material to heating treatment or oxidation treatment or incorporating at least one of alkaline metals, alkaline earth metals, fluorine, iodine and sulfur into the storage material.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A hydrogen absorption material consisting of amorphous carbon which has a coat of carbon with graphite structure on the surface.

[Claim 2]A hydrogen absorption material consisting only of amorphous carbon substantially.

[Claim 3]The hydrogen absorption material according to claim 1 or 2 having graphite-ized some amorphous carbon by heat-treatment, and raising a hydrogen storage capacity.

[Claim 4]The hydrogen absorption material according to any one of claims 1 to 3 having been activated by oxidation treatment and raising a hydrogen storage capacity.

[Claim 5]The hydrogen absorption material according to any one of claims 1 to 4, wherein any at least one of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur is inserted.

[Claim 6]The hydrogen absorption material according to any one of claims 1 to 5 forming in a coiled form.

[Claim 7]The hydrogen absorption material according to claim 6, wherein aspect ratios which are the values which ~~*(ed)~~ coil length with a coil diameter are 30,000-10 million.

[Claim 8]A manufacturing method of a hydrogen absorption material including a process of being a manufacturing method of a hydrogen absorption material for manufacturing the hydrogen absorption material according to claim 5, and inserting any at least one of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur while impressing an electrostatic field.

[Claim 9]The directions for a hydrogen absorption material carrying out occlusion of the hydrogen to the hydrogen absorption material according to any one of claims 1 to 7 under 50-1000 atmospheres and -270-0 ~~*(ed)~~ of atmosphere.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hydrogen absorption material used, for example for the hydrogen fuel tank of a fuel cell or a hydrogen fueled engine, its manufacturing method, and directions for use.

[0002]

[Description of the Prior Art] The lanthan nickel metal alloy is put in practical use as this kind of a hydrogen absorption material. However, the quantity of the hydrogen which can carry out occlusion of 1 g of this alloy is converted into the volume of hydrogen in standard temperature and standard pressure, and is about 0.1–0.2 l.

The hydrogen absorption material with higher occlusion ability is called for.

The hydrogen absorption material which consists of carbon nanotubes under these circumstances is proposed these days. There is a problem that manufacture — an altitude takes complicated technology — is not easy for it to refining although the hydrogen absorption material which consists of carbon nanotubes has several times as much hydrogen absorption ability as a lanthan nickel metal alloy.

[0003]

[Problem to be solved by the invention] This invention is made paying attention to the problem which exists in the above conventional technologies. The place made into the purpose is excellent in hydrogen absorption ability, and, moreover, providing an easy hydrogen absorption material, its manufacturing method, and directions for use has manufacture.

[0004]

[Means for solving problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the invention according to claim 1 makes it a summary to consist of amorphous carbon which has a coat of carbon with graphite structure on the surface.

[0005] The invention according to claim 2 makes it a summary to consist only of amorphous carbon substantially. The invention according to claim 3 makes it a summary to have graphite-ized some amorphous carbon by heat-treatment, and to have raised a hydrogen storage capacity in the hydrogen absorption material according to claim 1 or 2.

[0006] The invention according to claim 4 makes it a summary to have been activated by oxidation treatment and to have raised a hydrogen storage capacity in the

hydrogen absorption material according to any one of claims 1 to 3.

[0007]The invention according to claim 5 makes it a summary to have inserted any at least one of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur in the hydrogen absorption material according to any one of claims 1 to 4.

[0008]The invention according to claim 6 makes it a summary to have been formed in a coiled form in the hydrogen absorption material according to any one of claims 1 to 5. The invention according to claim 7 makes it a summary for aspect ratios which are the values which $\frac{\text{coil length}}{\text{coil diameter}}$ to be 30,000–10 million in the hydrogen absorption material according to claim 6.

[0009]The invention according to claim 8 is a manufacturing method of the hydrogen absorption material for manufacturing the hydrogen absorption material according to claim 5, and makes it a summary to include the process of inserting any at least one of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur while impressing an electrostatic field.

[0010]The invention according to claim 9 makes it a summary to carry out occlusion of the hydrogen to the hydrogen absorption material according to any one of claims 1 to 7 under 50–1000 atmospheres and $-270-0$ °C of atmosphere.

[0011]

[Mode for carrying out the invention][A 1st embodiment] A 1st embodiment that materialized this invention is described hereafter.

[0012]The hydrogen absorption material in this embodiment consists of coiled carbon fibers. That is, the hydrogen absorption material is formed in the coiled form of the fiber which consists of carbon. as such a coiled carbon fiber — the catalytic activation CVD (chemistry gaseous phase vacuum evaporation) — what is manufactured by law is preferred. A hydrogen absorption material consists of amorphous carbon which has a coat of carbon with graphite structure on the surface simultaneously. However, in the case of this embodiment, it is only that there is a coat of carbon with graphite structure among the surfaces of amorphous carbon in part, and the part with this coat is equivalent to the part except the end face of the both ends of a hydrogen absorption material. For this reason, only in the end face of an end, amorphous carbon is exposed, and the hydrogen absorption material has the composition that the surface was covered by the coat of the carbon which has graphite structure in other parts.

[0013]Incidentally, in the case of the coiled carbon fiber obtained with a catalytic activation CVD method, the thickness of the coat of carbon with graphite structure is about 1–10 nm. As for the ratio (H/C) of a 100–200 m²/g grade and the number of

hydrogen atoms to the number of carbon atoms, the ratio (S/C) of 0.02 or less and the number of sulfur atoms to the number of carbon atoms of the ratio (O/C) of 0.3 or less and the number of oxygen atoms to the number of carbon atoms is [specific surface area] 0.0005 or less.

[0014]As a form of a hydrogen absorption material, as for an aspect ratio, 30,000–10 million are preferred, 100,000–500,000 are more preferred, and 100–especially 10,000 are preferred. An aspect ratio is the value which $\frac{\text{coil length}}{\text{coil diameter}}$ is. Since an aspect ratio is too small, or hydrogen absorption ability will fall if large, it is not desirable. It is because the ratio of the area of the part covered by the coat of carbon with the graphite structure occupied to the total surface area of a hydrogen absorption material becomes [too little] that hydrogen absorption ability falls when an aspect ratio is small. Since the coat of carbon with graphite structure works so that it may be stabilized and occlusion hydrogen in amorphous carbon may be held, if the above-mentioned ratio becomes [too little], occlusion hydrogen will be stabilized, and will no longer be held and hydrogen absorption ability will fall.

Conversely, it is because the ratio of the area of the part which the amorphous carbon occupied to the total surface area of a hydrogen absorption material exposed becomes [too little] that hydrogen absorption ability falls when an aspect ratio is large. Since the part which amorphous carbon exposed is committed as an entrance of the hydrogen by which occlusion is carried out in an amorphous carbon portion, if the above-mentioned ratio becomes [too little], hydrogen will become difficult to enter and hydrogen absorption ability will fall.

[0015]Next, the manufacturing method of a hydrogen absorption material is explained. In manufacturing the hydrogen absorption material in this embodiment, it manufactures a coiled carbon fiber with a catalytic activation CVD method first. Manufacture of the coiled carbon fiber by a catalytic activation CVD method is performed as follows. That is, the base material which supported the metal catalyst of nickel etc. is arranged in a reaction vessel, and temperature up of the inside of a reaction vessel is carried out to a predetermined temperature (preferably 600–3000 $^{\circ}\text{C}$), introducing sealing gas, such as nitrogen and argon, in the reaction vessel. And catalyst gas, such as material gas, such as acetylene methane propane and carbon monoxide, a thiophene, hydrogen sulfide, and hydrogen gas are introduced in a reaction vessel, maintaining at the temperature. If it does so, deposit formation of the coiled carbon fiber will be carried out by the pyrolysis of material gas on said base material. the coiled carbon fiber manufactured by doing in this way in this embodiment — parenchyma — it remains as it is — it is considered as a hydrogen absorption

material.

[0016]Next, the directions for a hydrogen absorption material are explained. When carrying out occlusion of the hydrogen to a hydrogen absorption material, $-270-0^{\circ}\text{C}$ of ambient temperature is preferred, its $-270-80^{\circ}\text{C}$ is more preferred, and especially its $-200-150^{\circ}\text{C}$ is preferred. If temperature is too low, since the cost taken to set it as the temperature will increase, it is not desirable. Conversely, since there is a possibility that occlusion hydrogen may be emitted by molecular motion and hydrogen absorption ability may fall if temperature is too high, it is not desirable. As for ambient pressure power, 50–1000 atmospheres is preferred, its 50–300 atmospheres are more preferred, and especially its 100–150 atmospheres are preferred. When a pressure is too low, sufficient amount of discharge currents is not obtained, but there is inconvenience. Conversely, if a pressure is too high, it is disadvantageous in cost.

[0017]A operation effect obtained by this embodiment is indicated below.

(1) According to the hydrogen absorption material of this embodiment, the conventional hydrogen absorption material and hydrogen absorption ability more than equivalent can be demonstrated. That is, it can be said that a hydrogen absorption material has the outstanding hydrogen absorption ability. This outstanding hydrogen absorption ability originates in hydrogen being caught by covalent bond with amorphous carbon while hydrogen is not only caught between graphite layers (graphene sheet) by a carbon part with graphite structure, but hydrogen is physically caught by a hole which exists in an amorphous carbon portion.

[0018](2) A coat of carbon which has wrap graphite structure for the surface of a hydrogen absorption material acts so that occlusion hydrogen may be prevented from being emitted outside in amorphous carbon. For this reason, according to the hydrogen absorption material of this embodiment, by work of a coat of carbon with graphite structure, it is stabilized, occlusion hydrogen in amorphous carbon can be held, and hydrogen absorption ability of a hydrogen absorption material can be raised by extension.

[0019](3) Since refining does not take complicated technology at an altitude, a coiled carbon fiber is easy to manufacture compared with a carbon nanotube. Therefore, according to this embodiment, a hydrogen absorption material with easy manufacture can be provided.

[0020]If it furthermore explains, in the case of a carbon nanotube, as for about 70% of a sludge, these by-products do not have hydrogen absorption ability by by-products, such as a carbon grain. For this reason, it is necessary to refine by carrying out heating at high temperature, oxidation treatment, etc. And the technology of the

monolayer CNT which has hydrogen absorption ability, and multilayer CNT which does not have available hydrogen absorption ability being intermingled also in the refined carbon nanotube, and dividing these into it at present is not established. On the other hand, about 90% of a sludge is a coiled carbon fiber, and, as for the case of a coiled carbon fiber, the carbon grain which are the remaining by-products also has hydrogen absorption ability. For this reason, it does not refine but ** can also fully be used as a hydrogen absorption material, and also also when separating a coiled carbon fiber and a carbon grain, it can dissociate certainly by easy operations, such as a classification by a sieve.

[0021](4) If it is made to carry out occlusion of the hydrogen under $-270-0$ ** temperature when carrying out occlusion of the hydrogen to a hydrogen absorption material, as a result of controlling molecular motion, it can be stabilized, occlusion hydrogen can be made to be able to hold to a hydrogen absorption material, and the hydrogen absorption ability of a hydrogen absorption material can be raised by extension.

[0022](5) Since the ratio of the part which the ratio of the part covered by the coat of carbon with the graphite structure in the surface of a hydrogen absorption material and amorphous carbon exposed will become respectively suitable if an aspect ratio is set to 30,000-10 million, the especially outstanding hydrogen absorption ability can be demonstrated.

[0023][A 2nd embodiment] Next, a 2nd embodiment that materialized this invention is described focusing on a point of difference with said 1st embodiment.

[0024]The hydrogen absorption material in this embodiment as well as said 1st embodiment is formed in the coiled form of the fiber which consists of carbon. However, the hydrogen absorption material of this embodiment does not have a coat of carbon with graphite structure, but differs from said 1st embodiment in that it consists only of amorphous carbon substantially.

[0025]In manufacturing the hydrogen absorption material in this embodiment, it manufactures a coiled carbon fiber with a catalytic activation CVD method like said 1st embodiment first. If a coiled carbon fiber is made, the coiled carbon fiber will be heated under an oxidizing atmosphere, and the coat of the carbon which has wrap graphite structure for the surface will be removed. According to this embodiment, let what removed the coat of the carbon which does in this way and has graphite structure from a coiled carbon fiber be a hydrogen absorption material. As a processing condition of the processing which removes the coat of carbon with graphite structure, the treatment atmosphere of the oxygen gas atmosphere of $0.1 - 1$

volume % is preferred. The processing time of 30 seconds – 15 minutes is preferred. Around 700 ** of treatment temperature is preferred.

[0026]The range with preferred ambient temperature when carrying out occlusion of the hydrogen and ambient pressure power is the same as the case of said 1st embodiment. According to this embodiment described above, the conventional hydrogen absorption material and the hydrogen absorption ability more than equivalent can be demonstrated like the case of said 1st embodiment. This outstanding hydrogen absorption ability originates in hydrogen being caught by the covalent bond with amorphous carbon while hydrogen is physically caught by the hole which exists in an amorphous carbon portion.

[0027]In addition, according to this embodiment, the operation effect of (3) and (4) indicated by said 1st embodiment is also obtained.

[A 3rd embodiment] Next, a 3rd embodiment that materialized this invention is described focusing on a point of difference with said 1st embodiment.

[0028]The hydrogen absorption material in this embodiment as well as said 1st embodiment is formed in the coiled form of the fiber which consists of carbon. Although it consists of amorphous carbon which has on the surface a coat of the carbon which has graphite structure fundamentally, a part of the amorphous carbon differs from said 1st embodiment in that it is graphite-ized by the below-mentioned heat-treatment. As a form of this hydrogen absorption material, the range of a desirable aspect ratio is the same as the case of said 1st embodiment.

[0029]In manufacturing the hydrogen absorption material in this embodiment, it manufactures a coiled carbon fiber with a catalytic activation CVD method like said 1st embodiment first. If a coiled carbon fiber is made, it will heat-treat to the coiled carbon fiber, and some amorphous carbon will be graphite-ized. According to this embodiment, let what did in this way and heat-treated to the coiled carbon fiber be a hydrogen absorption material. The processing which heats heat-treatment under an inert atmosphere here is said. As a processing condition of heat-treatment, 100–3500 ** of treatment temperature is preferred, its 100–2500 ** is more preferred, and especially its 100–1500 ** is preferred. The processing time of 0.001 hour – 1000 hours is preferred, is more preferred, and is preferred. [of especially 0.1 to 10 hours] [of 0.1 to 100 hours]

[0030]A range with preferred ambient temperature when carrying out occlusion of the hydrogen and ambient pressure power is the same as said 1st embodiment. According to this embodiment described above, a operation effect of (1) – (5) indicated by said 1st embodiment is obtained, and also the following operation effects are obtained.

[0031](6) If some amorphous carbon is graphite-ized by heat-treatment, as a result of arrangement of a carbon atom in a coiled carbon fiber changing, form and size of a hole which exist in an amorphous carbon portion change, and quantity of hydrogen which can be caught by a hole along with it also changes. For this reason, depending on a processing condition, further improvement in hydrogen absorption ability can be aimed at.

[0032][A 4th embodiment] Next, a 4th embodiment that materialized this invention is described focusing on a point of difference with said 1st embodiment.

[0033]A hydrogen absorption material in this embodiment as well as said 1st embodiment is formed in a coiled form of fiber which consists of carbon. Although it consists of amorphous carbon which has on the surface a coat of carbon which has graphite structure fundamentally, While a part of the amorphous carbon is graphite-ized by heat-treatment, a carbon part and an amorphous carbon portion with graphite structure differ from said 1st embodiment in that the below-mentioned oxidation treatment is activated. As a form of this hydrogen absorption material, the range of a desirable aspect ratio is the same as a case of said 1st embodiment.

[0034]In manufacturing a hydrogen absorption material in this embodiment, it manufactures a coiled carbon fiber with a catalytic activation CVD method like said 1st embodiment first. If a coiled carbon fiber is made, it will heat-treat like said 3rd embodiment to the coiled carbon fiber, and some amorphous carbon will be graphite-ized. And oxidation treatment is performed further and it is activated. According to this embodiment, let what did in this way and performed heat-treatment and oxidation treatment to a coiled carbon fiber one by one be a hydrogen absorption material. Oxidation treatment means here processing (liquid-phase-oxidation processing) put to processing (gaseous phase high temperature oxidation treatment) heated under an oxidizing atmosphere, nitric acid, or hydrogen peroxide. As a processing condition of heat-treatment in this case, treatment temperature and the desirable range of processing time are the same as said 3rd embodiment. As conditions for oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment), 600-1200 °C of treatment temperature is preferred. Similarly, processing time of 10 or less hours is preferred, is more preferred, and is preferred. [of especially 1 or less hour] [of 5 or less hours] Similarly, a treatment atmosphere of oxygen gas atmosphere of 0.01 - 100 volume % is preferred, is more preferred, and is preferred. [of especially an air atmosphere] [of oxygen gas atmosphere of 1 - 40 volume %]

[0035]The range with preferred ambient temperature when carrying out occlusion of the hydrogen and ambient pressure power is the same as said 1st embodiment.

According to this embodiment described above, the operation effect of (1) – (6) indicated previously is obtained, and also the following operation effects are obtained.

[0036](7) If oxidation treatment is performed, as a result of some carbon's combining with oxygen, turning into carbon monoxide or carbon dioxide and separating, the form and size of a hole which exist in an amorphous carbon portion change, and the quantity of the hydrogen which can be caught by a hole along with it also changes. For this reason, depending on a processing condition, further improvement in hydrogen absorption ability can be aimed at.

[0037][A 5th embodiment] Next, a 5th embodiment that materialized this invention is described focusing on a point of difference with said 1st embodiment.

[0038]The hydrogen absorption material in this embodiment as well as said 1st embodiment is formed in the coiled form of the fiber which consists of carbon. Although it consists of amorphous carbon which has on the surface a coat of the carbon which has graphite structure fundamentally, It differs from said 1st embodiment in that any at least one of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur is inserted in a carbon part and an amorphous carbon portion with the graphite structure (intercalation). As a form of this hydrogen absorption material, the range of a desirable aspect ratio is the same as the case of said 1st embodiment.

[0039]In manufacturing the hydrogen absorption material in this embodiment, it manufactures a coiled carbon fiber with a catalytic activation CVD method like said 1st embodiment first. If a coiled carbon fiber is made, the coiled carbon fiber and any at least 1 of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur will be mixed and neglected, Any at least one of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur is made to insert in a coiled carbon fiber. At this time, an electrostatic field may be impressed from the exterior, or it may irradiate with an ultrasonic wave, or may heat. According to this embodiment, let what did in this way and inserted any at least one of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur in the coiled carbon fiber be a hydrogen absorption material.

[0040]The range with preferred ambient temperature when carrying out occlusion of the hydrogen and ambient pressure power is the same as said 1st embodiment.

According to this embodiment described above, the operation effect of (1) – (5) indicated previously is obtained, and also the following operation effects are obtained.

[0041](8) If any at least one of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur is inserted, when occlusion of the hydrogen is carried out to a hydrogen absorption material, an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride and iodine or

sulfur, and a hydrogen content child will contact. If an alkaline metal etc. are contacted, a hydrogen content child will be in a dissociation state, and will be in a reactant high state. For this reason, the electrostatic interaction of the occlusion hydrogen is carried out to the pi orbital of the carbon which constitutes graphite structure, or it is combined with the orbit surplus among the electron orbits of carbon of SP and SP² which constitute amorphous carbon, and an SP³ orbit etc. Therefore, it can be stabilized, occlusion hydrogen can be made to be able to hold to a hydrogen absorption material, and the hydrogen absorption ability of a hydrogen absorption material can be raised by extension.

[0042] Said each embodiment can be changed as follows and can also be constituted.

– Heat-treatment may be omitted although it was made to perform oxidation treatment after heat-treatment in said 4th embodiment. That is, it is good for the coiled carbon fiber obtained with a catalytic activation CVD method also considering what performed oxidation treatment as a hydrogen absorption material. As a result of some carbon's combining with oxygen, turning into carbon monoxide or carbon dioxide and separating also in this case, the form and size of a hole which exist in an amorphous carbon portion change, and the quantity of the hydrogen which can be caught by a hole along with it also changes. For this reason, depending on a processing condition, further improvement in hydrogen absorption ability can be aimed at. As conditions for oxidation treatment in this case (gaseous phase high temperature oxidation treatment), around 700 °C of treatment temperature is preferred. Similarly, the processing time of 1 second – 60 minutes is preferred, is more preferred, and is preferred. [of 30 seconds – especially 15 minutes] [of 30 seconds – 30 minutes] Similarly, the treatment atmosphere of the oxygen gas atmosphere of 0.01 – 10 volume % is preferred, is more preferred, and is preferred. [of especially the oxygen gas atmosphere of 0.1 – 1 volume %] [of the oxygen gas atmosphere of 0.05 – 1 volume %]

[0043]– An order of processing may be made reverse although it was made to perform oxidation treatment after heat-treatment in said 4th embodiment. That is, after oxidizing the coiled carbon fiber obtained with a catalytic activation CVD method, it is good also considering what was heat-treated further as a hydrogen absorption material.

[0044]– Although activation of the coiled carbon fiber after heat-treatment was attained by oxidation treatment in said 4th embodiment, it changes to the oxidation treatment and may be made to attain activation by hydrogen treatment. Hydrogen treatment means here the processing heated under a hydrogen atmosphere. If

hydrogen treatment is performed, as a result of some carbon's combining with hydrogen, turning into hydrocarbon, such as methane, and separating, the form and size of a hole which exist in an amorphous carbon portion change, and the quantity of the hydrogen which can be caught by a hole along with it also changes. For this reason, depending on a processing condition, further improvement in hydrogen absorption ability can be aimed at like the case of oxidation treatment.

[0045]– According to said 5th embodiment, any at least one of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur was inserted to the coiled carbon fiber manufactured with the catalytic activation CVD method. What heat-treated the coiled carbon fiber manufactured with the catalytic activation CVD method to it, It may be made to insert any at least one of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur to what was oxidized, the thing oxidized after heat-treating, or the thing heat-treated after oxidizing.

[0046]– According to said 3rd [the] – a 5th embodiment, to the coiled carbon fiber manufactured with the catalytic activation CVD method, heat-treatment and oxidation treatment were performed and any at least one of an alkaline metal, alkaline-earth metals, fluoride, iodine, and sulfur was inserted. The coiled carbon fiber manufactured with the catalytic activation CVD method is heated under an oxidizing atmosphere to it, and it may be made to perform heat-treatment etc. to what removed the coat of the carbon which has wrap graphite structure for the surface like said 3rd [the] – a 5th embodiment.

[0047]– The form of a hydrogen absorption material may not be limited to a coiled form, and may be granular, for example. What consists of a carbon grain obtained as a by-product as a granular hydrogen absorption material in the process in which a coiled carbon fiber is manufactured with a catalytic activation CVD method is preferred.

[0048]– It may be performed as follows when inserting fluoride and iodine, or sulfur by said 5th embodiment. That is, any at least one and a coiled carbon fiber are sealed and neglected in a container among fluoride and iodine, or sulfur, and it may be made to make any at least one of fluoride and iodine, or sulfur insert in a coiled carbon fiber. At this time, an electrostatic field may be impressed from the exterior, or it may irradiate with an ultrasonic wave like said 5th embodiment, or may heat. It is used choosing from a resisting pressure container, a glass container, a corrosion resistance container, the container made from Teflon (registered trademark), etc. suitably as said container. in this case, without using a complicated instrument, even an ampui can come out and inserting operation can be performed.

[0049]– An electrostatic field may be impressed to the system of reaction when

manufacturing a coiled carbon fiber. In this case, reaction velocity and yield can be raised.

[0050]

[Working example] Next, an embodiment and a comparative example are given and this invention is explained still more concretely.

[Example 1 of manufacture] An acetylene thiophene, hydrogen, and argon were introduced in the reaction vessel in which the base material which applied the nickel particle (mean particle diameter of 1 micrometer) has been arranged, and temperature up was carried out even to 750 **. When it held at the temperature for 2 hours, impressing an electrostatic field (5000V), deposit formation of a coiled carbon fiber and the carbon grain was carried out by the pyrolysis of acetylene on the base material.

[0051][Embodiment 1A – comparative example 1A*–] It heat-treated to the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture, and was considered as the hydrogen absorption material. However, only Embodiment 1A used as the hydrogen absorption material the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture as it was. The result of having measured the hydrogen storage capacity of the hydrogen absorption material of each example is combined with the conditions of heat-treatment, and is shown in the following table 1.

[0052] Measurement of the hydrogen storage capacity was performed as follows.

–When measuring the hydrogen storage capacity at 180 **, first, 0.5 g of samples (hydrogen absorption material) were put in in the resisting pressure container with a capacity of 20 ml, temperature up was carried out to 200 ** under the pressure of 1.3 – 0.4kPa (10 – 3Torr), it held at the temperature for 10 hours, and the sample was dried. Then, after cooling even at –180 ** and holding to the temperature with liquid nitrogen for 3 hours, hydrogen was introduced in the resisting pressure container and the pressure in a container was 120 atmospheres. And the hydrogen storage capacity was computed from subsequent pressure variation. In measurement of the hydrogen storage capacity at 25 **, after cooling to 25 **, hydrogen was introduced in the resisting pressure container, and the hydrogen storage capacity was computed like the above-mentioned case after that.

[0053] The unit (L) of the hydrogen storage capacity shown in front [each] means [liter (NTP) H₂/g] after Table 1. That is, 1 g of hydrogen absorption materials convert into the volume of hydrogen in standard temperature and standard pressure the quantity of the hydrogen which carries out occlusion.

[0054]

[Table 1]

As shown in Table 1, when heat-treatment was performed at 600 °C for 3 hours (embodiment 1G), it was shown that a hydrogen storage capacity improves compared with the case (embodiment 1A) where it does not heat-treat. This is considered to be because for the form and size of a hole which exist in an amorphous carbon portion to have been improved as a result of heat-treatment. In comparative example 1A* and comparative example 1B* which performed heat-treatment at 2500 °C or 3000 °C for 10 hours, amorphous carbon was graphite-ized nearly thoroughly. In this case, if it cools to -180 °C, in order that the interaction between graphite layers (graphene sheet) may become firm and between layers may close, a hydrogen storage capacity falls greatly. However, at 25 °C, since the flexibility of the width between layers increases, a hydrogen storage capacity increases.

[0055][Embodiment 2A – comparative example 2A*–] It heat-treated to the carbon grain obtained in the example 1 of manufacture, and was considered as the hydrogen absorption material. However, only Embodiment 2A used as the hydrogen absorption material the carbon grain obtained in the example 1 of manufacture as it was. The result of having measured the hydrogen storage capacity in -180 °C of the hydrogen absorption material of each example is combined with the conditions of heat-treatment, and is shown in Table 2.

[0056]

[Table 2]

As shown in Table 2, when heat-treatment was performed at 500 °C for 3 hours (embodiment 2F), it was shown that a hydrogen storage capacity improves compared with the case (embodiment 2A) where it does not heat-treat. This is considered to be because for the form and size of a hole which exist in an amorphous carbon portion to have been improved as a result of heat-treatment. when the result shown in Table 1 was compared with the result shown in Table 2, compared with the hydrogen absorption material in which the direction of the hydrogen absorption material which consists of coiled carbon fibers consists of carbon grains, the tendency for a hydrogen storage capacity to be a little large saw, and was stopped. This showed that the hydrogen absorption material which consists of coiled carbon fibers was more preferred than a carbon grain in respect of hydrogen absorption ability.

[0057][Embodiment 3A – comparative example 3A*–] After heat-treating to the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture, oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) was performed further, and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 3A oxidized the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture as it was, used it as the hydrogen absorption material, and Embodiment 3E carried out only heat-treatment, and it used it as the hydrogen absorption material. The result of having measured the hydrogen storage capacity in –180 ** of the hydrogen absorption material of each example is combined with the conditions of heat-treatment and oxidation treatment, and is shown in Table 3.

[0058]

[Table 3]

The case (embodiment 3H) where oxidation treatment is performed for 6 minutes at 1000 ** after performing heat-treatment at 600 ** for 3 hours, as shown in Table 3, When oxidation treatment was performed for 10 minutes at 1000 ** after performing heat-treatment at 600 ** for 3 hours (embodiment 3C, 3J), it was shown that a hydrogen storage capacity improves compared with the case (embodiment 1A) where neither heat-treatment nor oxidation treatment is carried out. This is considered to be because for the form and size of a hole which exist in an amorphous carbon portion to have been improved as a result of heat-treatment and oxidation treatment.

[0059][Embodiment 4A–] After heat-treating to the carbon grain obtained in the example 1 of manufacture, oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) was performed further, and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 4A oxidized the carbon grain obtained in the example 1 of manufacture as it was, and used it as the hydrogen absorption material. The result of having measured the hydrogen storage capacity in –180 ** of the hydrogen absorption material of each example is combined with the conditions of heat-treatment and oxidation treatment, and is shown in Table 4.

[0060]

[Table 4]

When oxidation treatment was performed for 10 minutes at 1000 ** after performing

heat-treatment at 1200 ** for 3 hours as shown in Table 4 (embodiment 4D), it was shown that a hydrogen storage capacity improves compared with the case (embodiment 2A) where neither heat-treatment nor oxidation treatment is carried out. This is considered to be because for the form and size of a hole which exist in an amorphous carbon portion to have been improved as a result of heat-treatment and oxidation treatment.

[0061][Embodiment 5A-] Irradiating with a 39-kHz ultrasonic wave to the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture, the alkaline metal was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 5A used as the hydrogen absorption material the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture as it was.

[0062]When the method of insertion of this alkaline metal was explained in detail, 2-methyltetrahydrofuran was first put into the reaction vessel replaced by argon atmosphere, and after adding naphthalene there and making it dissolve thoroughly, the alkaline metal was added further. It was neglected after the alkaline metal dissolved thoroughly until insertion of an alkaline metal reached saturation, having mixed the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture, and irradiating with a 39-kHz ultrasonic wave this time. All of these operations were performed at the room temperature.

[0063][Embodiment 6A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, irradiating with a 39-kHz ultrasonic wave, the alkaline metal was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 6A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours.

[0064][Comparative example 4A*-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 ** for 10 hours, irradiating with a 39-kHz ultrasonic wave, the alkaline metal was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, comparative example 4A* used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 ** for 10 hours.

[0065][Embodiment 7A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, and carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 10 minutes at 1000 more **, irradiating with a 39-kHz ultrasonic wave, the alkaline metal was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However,

Embodiment 7A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and was oxidized for 10 minutes at 1000 °C.

[0066][Embodiment 8A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 6 minutes at 1000 °C, irradiating with a 39-kHz ultrasonic wave, the alkaline metal was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 8A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and was oxidized for 6 minutes at 1000 °C.

[0067][Embodiment 9A-] Impressing a 10,000-volt electrostatic field to the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture, the alkaline metal was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 9A used as the hydrogen absorption material the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture as it was.

[0068]When the method of insertion of this alkaline metal was explained in more detail, 2-methyltetrahydrofuran was first put into the reaction vessel replaced by argon atmosphere, and after adding naphthalene there and making it dissolve thoroughly, the alkaline metal was added further. It was neglected after the alkaline metal dissolved thoroughly until insertion of an alkaline metal reached saturation, having mixed the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture, and impressing a 10,000-volt electrostatic field this time. All of these operations were performed at the room temperature.

[0069][Embodiment 10A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, impressing a 10,000-volt electrostatic field, the alkaline metal was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 10A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours.

[0070][Comparative example 5A*-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 °C for 10 hours, impressing a 10,000-volt electrostatic field, the alkaline metal was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, comparative example 5A* used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 °C for 10 hours.

[0071][Embodiment 11A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 10 minutes at 1000 °C, impressing a 10,000-volt electrostatic field, the alkaline metal was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 11A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and was oxidized for 10 minutes at 1000 °C.

[0072][Embodiment 12A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 6 minutes at 1000 °C, impressing a 10,000-volt electrostatic field, the alkaline metal was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 12A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and was oxidized for 6 minutes at 1000 °C.

[0073]The result of having measured the hydrogen storage capacity in -180 °C of the hydrogen absorption material of each above-mentioned example in which the alkaline metal was inserted is shown in Table 5. With the "saturation insertion time" in following Table 5 and 6 and Table 7. The time taken for insertion of an alkaline metal etc. to reach saturation and a "saturation insertion amount" show the ratio (alkaline-metal atom etc.: carbon atom) of alkaline metal Hitoshi Harako and the carbon atom in a hydrogen absorption material when insertion of an alkaline metal etc. reaches saturation.

[0074]

[Table 5]

As shown in Table 5, when the hydrogen storage capacity before and behind insertion of an alkaline metal is measured, a difference twists, a part (embodiments 8C and 12C) is removed, and the direction after inserting all has a large hydrogen storage capacity. It was shown that hydrogen absorption ability improves by inserting an alkaline metal from this. Also when an alkaline metal was inserted irradiating with an ultrasonic wave, and also when an alkaline metal was inserted impressing an electrostatic field, although it was equivalent, about the hydrogen storage capacity, it was shown that the direction of an electrostatic field results in saturation early compared with an

ultrasonic wave. It turned out that facilitating of manufacture of the hydrogen absorption material which could shorten the insertion time and was excellent in making an alkaline metal insert, impressing an electrostatic field by extension from this at hydrogen absorption ability can be attained.

[0075][Embodiment 13A-] Impressng a 10,000-volt electrostatic field to the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture, alkaline-earth metals were inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 13A used as the hydrogen absorption material the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture as it was. The method of insertion of these alkaline-earth metals is the same as the case of an alkaline metal.

[0076][Embodiment 14A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, impressng a 10,000-volt electrostatic field, alkaline-earth metals were inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 14A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours.

[0077][Comparative example 6A*-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 ** for 10 hours, impressng a 10,000-volt electrostatic field, alkaline-earth metals were inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, comparative example 6A* used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 ** for 10 hours.

[0078][Embodiment 15A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, and carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 10 minutes at 1000 more **, impressng a 10,000-volt electrostatic field, alkaline-earth metals were inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 15A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, and was oxidized for 10 minutes at 1000 more **.

[0079][Embodiment 16A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, and carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 6 minutes at 1000 more **, impressng a 10,000-volt electrostatic field, alkaline-earth metals were inserted and it was considered as the hydrogen

absorption material. However, Embodiment 16A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and was oxidized for 6 minutes at 1000 °C more. [0080]The result of having measured the hydrogen storage capacity in -180 °C of the hydrogen absorption material of each above-mentioned example in which alkaline-earth metals were inserted is shown in Table 6.

[0081]

[Table 6]

As shown in Table 6, when the hydrogen storage capacity before and behind insertion of alkaline-earth metals is measured, the direction after inserting all has a large hydrogen storage capacity. It was shown that hydrogen absorption ability improves by inserting alkaline-earth metals from this.

[0082][Embodiment 17A-] Impressing a 10,000-volt electrostatic field to the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture, fluoride and iodine, or sulfur was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 17A used as the hydrogen absorption material the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture as it was.

[0083]If the method of insertion of fluoride is explained further, to the anhydrous hydrofluoric acid from which the water of the impurity was removed. It was neglected at the temperature of 8-25 °C after mixing the coiled carbon fiber and MoF_6 which were obtained in the example 1 of manufacture, and SbF_5 until insertion of fluoride reached saturation, blowing fluorine gas while impressing a 10,000-volt electrostatic field.

[0084]When the method of insertion of iodine was explained further, the coiled carbon fiber, iodine, and Lewis acid which were obtained in the example 1 of manufacture were mixed, and it allowed to stand at the room temperature until insertion of iodine reached saturation, impressing a 10,000-volt electrostatic field.

[0085]When the method of insertion of sulfur was explained further, the coiled carbon fiber, sulfur, and Lewis acid which were obtained in the example 1 of manufacture were mixed, and it allowed to stand at the room temperature until insertion of sulfur reached saturation, impressing a 10,000-volt electrostatic field.

[0086][Embodiment 18A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, impressing a 10,000-volt electrostatic field, fluoride and iodine, or sulfur was inserted and it was considered as

the hydrogen absorption material. However, Embodiment 18A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours.

[0087][Comparative example 7A*-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 °C for 10 hours, impressing a 10,000-volt electrostatic field, fluoride and iodine, or sulfur was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, comparative example 7A* used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 °C for 10 hours.

[0088][Embodiment 19A-] The coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture is heat-treated at 600 °C for 3 hours, Impressing a 10,000-volt electrostatic field to what carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 10 minutes at 1000 more °C, fluoride and iodine, or sulfur was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 19A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and was oxidized for 10 minutes at 1000 more °C.

[0089][Embodiment 20A-] The coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture is heat-treated at 600 °C for 3 hours, Impressing a 10,000-volt electrostatic field to what carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 6 minutes at 1000 more °C, fluoride and iodine, or sulfur was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 20A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and was oxidized for 6 minutes at 1000 more °C.

[0090][Embodiment 21A-] Fluoride and iodine, or sulfur was inserted to the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture, and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 21A used as the hydrogen absorption material the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture as it was.

[0091]It was neglected at the temperature of 8-25 °C after mixing the coiled carbon fiber and MoF_6 which were obtained in the example 1 of manufacture, and SbF_5 to the anhydrous hydrofluoric acid from which the water of the impurity was removed until insertion of fluoride reached saturation, blowing fluorine gas, when the method of insertion of fluoride was explained further.

[0092]When the method of insertion of iodine was explained further, the coiled carbon fiber, iodine, and Lewis acid which were obtained in the example 1 of manufacture were mixed, and it allowed to stand at the room temperature until insertion of iodine reached saturation.

[0093]When the method of insertion of sulfur was explained further, the coiled carbon fiber, sulfur, and Lewis acid which were obtained in the example 1 of manufacture were mixed, and it allowed to stand at the room temperature until insertion of sulfur reached saturation. [Embodiment 22A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, fluoride and iodine, or sulfur was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 22A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours.

[0094][Comparative example 8A*-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 ** for 10 hours, fluoride and iodine, or sulfur was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, comparative example 8A* used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 ** for 10 hours.

[0095][Embodiment 23A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, and carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 10 minutes at 1000 more **, fluoride and iodine, or sulfur was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 23A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, and was oxidized for 10 minutes at 1000 more **.

[0096][Embodiment 24A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, and carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 6 minutes at 1000 more **, fluoride and iodine, or sulfur was inserted and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 24A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, and was oxidized for 6 minutes at 1000 more **.

[0097]The result of having measured the hydrogen storage capacity in -180 ** of the

hydrogen absorption material of each above-mentioned example in which fluoride and iodine, or sulfur was inserted is shown in Table 7.

[0098]

[Table 7]

As shown in Table 7, when the hydrogen storage capacity before and behind insertion of fluoride and iodine, or sulfur is measured, the direction after inserting all has a large hydrogen storage capacity. It was shown that hydrogen absorption ability improves by inserting fluoride and iodine, or sulfur from this. When fluoride and iodine, or sulfur was inserted impressing an electrostatic field, while resulting in saturation early compared with the case where an electrostatic field is not impressed, it was shown that a saturation insertion amount increases and a hydrogen storage capacity also increases in connection with it. It was shown that not only shortening of the insertion time but improvement in hydrogen absorption ability can be aimed at by making fluoride and iodine, or sulfur insert from this, impressing an electrostatic field.

[0099][Embodiment 25A-] Impressing a 10,000-volt electrostatic field to the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture, lithium, sodium and lithium, beryllium, or fluoride and iodine were inserted, and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 25A used as the hydrogen absorption material the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture as it was.

[0100][Embodiment 26A-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours, impressing a 10,000-volt electrostatic field, lithium, sodium and lithium, beryllium, or fluoride and iodine were inserted, and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 26A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 ** for 3 hours.

[0101][Comparative example 9A*-] To what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 ** for 10 hours, impressing a 10,000-volt electrostatic field, lithium, sodium and lithium, beryllium, or fluoride and iodine were inserted, and it was considered as the hydrogen absorption material. However, comparative example 9A* used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 3000 ** for 10 hours.

[0102][Embodiment 27A-] The coiled carbon fiber obtained in the example 1 of

manufacture is heat-treated at 600 °C for 3 hours, Impressing a 10,000-volt electrostatic field to what carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 10 minutes at 1000 °C, lithium, sodium and lithium, beryllium, or fluoride and iodine were inserted, and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 27A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and was oxidized for 10 minutes at 1000 °C.

[0103][Embodiment 28A-] The coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture is heat-treated at 600 °C for 3 hours, Impressing a 10,000-volt electrostatic field to what carried out oxidation treatment (gaseous phase high temperature oxidation treatment under an air atmosphere) for 6 minutes at 1000 °C, lithium, sodium and lithium, beryllium, or fluoride and iodine were inserted, and it was considered as the hydrogen absorption material. However, Embodiment 28A used as the hydrogen absorption material as it was what heat-treated the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture at 600 °C for 3 hours, and was oxidized for 6 minutes at 1000 °C.

[0104]The result of having measured the hydrogen storage capacity in -180 °C of the hydrogen absorption material of each above-mentioned example in which lithium, sodium and lithium, beryllium, or fluoride and iodine were inserted is shown in Table 8. The "saturation insertion amount" in Table 8 shows the ratio (insertion element (one item): insertion element (two items) : carbon atom) of the insertion element in a hydrogen absorption material when insertion of an insertion element reaches saturation to a carbon atom.

[0105]

[Table 8]

As shown in Table 8, when the hydrogen storage capacity before and behind insertion of lithium, sodium and lithium, beryllium or fluoride, and iodine is measured, the direction after inserting all has a large hydrogen storage capacity. From this, also when the number of insertion elements was two, it was shown that hydrogen absorption ability improves.

[0106][Embodiment 29A-] What cut the coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture by the mixer, and was prepared to the predetermined aspect ratio was used as the hydrogen absorption material. The result of having measured the

hydrogen storage capacity in -180°C of the hydrogen absorption material of each example is shown in Table 9.

[0107]

[Table 9]

[Embodiment 30A-] The coiled carbon fiber obtained in the example 1 of manufacture was heated under the oxidizing atmosphere, and what removed the coat of the carbon which has wrap graphite structure for the surface was used as the hydrogen absorption material. The result of having measured the hydrogen storage capacity in -180°C of the hydrogen absorption material of each example is shown in Table 10.

[0108]

[Table 10]

Next, the technical idea which can be grasped from said embodiment is indicated below.

[0109]- A manufacturing method of a hydrogen absorption material including the process of heating the amorphous carbon which has a coat of carbon with graphite structure on the surface under an oxidizing atmosphere, and removing this coat. In this case, the hydrogen absorption material which consists only of amorphous carbon substantially based on the amorphous carbon which has a coat of carbon with graphite structure on the surface can be obtained.

[0110]

[Effect of the Invention] Since this invention is constituted as mentioned above, it does the following effects so. According to Claim 1 and the invention according to claim 2, it excels in hydrogen absorption ability and a hydrogen absorption material with manufacture easy moreover can be provided.

[0111] According to the invention according to claim 7, hydrogen absorption ability can be raised from Claim 3. According to the invention according to claim 8, the hydrogen absorption material excellent in hydrogen absorption ability can be obtained easily.

[0112] According to the invention according to claim 9, occlusion of a lot of hydrogen can be carried out to a hydrogen absorption material.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-361076

(P2002-361076A)

(43) 公開日 平成14年12月17日 (2002. 12. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーエーエー* (参考)
B 0 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20	B 3 E 0 7 2
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 G 0 4 0
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	4 G 0 4 6
// C 0 1 B 3/00		C 0 1 B 3/00	B 4 G 0 6 6
F 1 7 C 11/00		F 1 7 C 11/00	C 4 L 0 3 7
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-170865(P2001-170865)

(22) 出願日 平成13年6月6日 (2001. 6. 6)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年12月6日 炭素材料学会発行の「第27回炭素材料学会年会要旨集」に発表

(71) 出願人 596056335

元島 栖二

岐阜県岐阜市福光東1丁目23-23

(71) 出願人 599038536

岩永 浩

長崎市三川町924-6

(71) 出願人 30103/291

古谷 吉男

長崎県長崎市薬山1丁目8番1-1003号

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵材料、その製造方法及び使用方法

(57) 【要約】

【課題】 水素吸蔵能に優れ、なおかつ製造が容易な水素吸蔵材料、その製造方法及び使用方法を提供する。

【解決手段】 水素吸蔵材料は、グラファイト構造を持つ炭素の皮膜を表面に有する非晶質炭素からなる。その形態として、外形形状はコイル状が好ましく、アスペクト比は3~1000万が好ましい。また、加熱処理又は酸化処理を施すか、あるいはアルカリ金属、アルカリ土類金属、フッ素、ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つを挿入するかして水素吸蔵量を向上させるようにすることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グラファイト構造を持つ炭素の皮膜を表面に有する非晶質炭素からなることを特徴とする水素吸蔵材料。

【請求項2】 実質的に非晶質炭素のみからなることを特徴とする水素吸蔵材料。

【請求項3】 加熱処理により非晶質炭素の一部をグラファイト化して水素吸蔵量を向上させたことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の水素吸蔵材料。

【請求項4】 酸化処理により活性化して水素吸蔵量を向上させたことを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の水素吸蔵材料。

【請求項5】 アルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれかが挿入されたことを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の水素吸蔵材料。

【請求項6】 コイル状に形成されたことを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の水素吸蔵材料。

【請求項7】 コイル長さをコイル直径で除した値であるアスペクト比が3～1000万であることを特徴とする請求項6に記載の水素吸蔵材料。

【請求項8】 請求項5に記載の水素吸蔵材料を製造するための水素吸蔵材料の製造方法であって、アルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つを、静電場を印加しながら挿入する工程を含むことを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。

【請求項9】 請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の水素吸蔵材料に50～1000気圧及び-270～0℃の雰囲気下で水素を吸蔵させることを特徴とする水素吸蔵材料の使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば燃料電池や水素エンジンの水素燃料タンクに使用される水素吸蔵材料、その製造方法及び使用方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】この種の水素吸蔵材料として、ランタン-ニッケル金属合金が実用化されている。しかし、この合金1グラムが吸蔵できる水素の量は、標準温度及び標準圧力における水素の体積に換算して0.1～0.2リットル程度であり、より吸蔵能の高い水素吸蔵材料が求められている。そうした中、カーボンナノチューブからなる水素吸蔵材料が最近提案されている。カーボンナノチューブからなる水素吸蔵材料は、ランタン-ニッケル金属合金の数倍の水素吸蔵能を有するものの、精製に高度で煩雑な技術を要するなど製造が容易でないという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、水素吸蔵能に優れ、なおかつ製造が容易な水素吸蔵材料、その製造方法及び使用方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、グラファイト構造を持つ炭素の皮膜を表面に有する非晶質炭素からなることを要旨とする。

【0005】請求項2に記載の発明は、実質的に非晶質炭素のみからなることを要旨とする。請求項3に記載の発明は、請求項1又は請求項2に記載の水素吸蔵材料において、加熱処理により非晶質炭素の一部をグラファイト化して水素吸蔵量を向上させたことを要旨とする。

【0006】請求項4に記載の発明は、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の水素吸蔵材料において、酸化処理により活性化して水素吸蔵量を向上させたことを要旨とする。

【0007】請求項5に記載の発明は、請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の水素吸蔵材料において、アルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つが挿入されたことを要旨とする。

【0008】請求項6に記載の発明は、請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の水素吸蔵材料において、コイル状に形成されたことを要旨とする。請求項7に記載の発明は、請求項6に記載の水素吸蔵材料において、コイル長さをコイル直径で除した値であるアスペクト比が3～1000万であることを要旨とする。

【0009】請求項8に記載の発明は、請求項5に記載の水素吸蔵材料を製造するための水素吸蔵材料の製造方法であって、アルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つを、静電場を印加しながら挿入する工程を含むことを要旨とする。

【0010】請求項9に記載の発明は、請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の水素吸蔵材料に50～1000気圧及び-270～0℃の雰囲気下で水素を吸蔵させることを要旨とする。

【0011】

【発明の実施の形態】〔第1実施形態〕以下、本発明を具体化した第1実施形態について説明する。

【0012】本実施形態における水素吸蔵材料はコイル状炭素繊維からなる。すなわち水素吸蔵材料は、炭素よりなる繊維によってコイル状に形成されている。このようなコイル状炭素繊維としては、触媒活性化CVD（化学気相蒸着）法で製造されるものが好適である。また同時に水素吸蔵材料は、グラファイト構造を持つ炭素の皮膜を表面に有する非晶質炭素からなる。ただし本実施形

態の場合、グラファイト構造を持つ炭素の皮膜は非晶質炭素の表面のうち一部にあるのみであり、この皮膜がある箇所は水素吸蔵材料の両末端の端面を除く箇所に相当する。このため水素吸蔵材料は、末端の端面においてはのみ非晶質炭素が露出し、その他の箇所においてはグラファイト構造を持つ炭素の皮膜で表面を覆われた構成となっている。

【0013】ちなみに、触媒活性化CVD法で得られるコイル状炭素繊維の場合、グラファイト構造を持つ炭素の皮膜の厚みはおよそ1～10nmである。また比表面積は100～200m²/g程度、水素原子数と炭素原子数の比(H/C)は0.3以下、酸素原子数と炭素原子数の比(O/C)は0.02以下、硫黄原子数と炭素原子数の比(S/C)は0.0005以下である。

【0014】水素吸蔵材料の形態として、アスペクト比は3～1000万が好ましく、10～50万がより好ましく、100～1万が特に好ましい。なお、アスペクト比とはコイル長さをコイル直径で除した値である。アスペクト比があまりに小さい又は大きいと水素吸蔵能が低下するため好ましくない。アスペクト比が小さいときに水素吸蔵能が低下するのは、水素吸蔵材料の全表面積に占めるグラファイト構造を持つ炭素の皮膜で覆われた箇所の面積の比率が過小となることによる。グラファイト構造を持つ炭素の皮膜は非晶質炭素における吸蔵水素を安定して保持するように働くので、上記比率が過小となると吸蔵水素が安定して保持されなくなって水素吸蔵能が低下する。逆にアスペクト比が大きいときに水素吸蔵能が低下するのは、水素吸蔵材料の全表面積に占める非晶質炭素の露出した箇所の面積の比率が過小となることによる。非晶質炭素の露出した箇所は非晶質炭素部分で吸蔵される水素の入口として働くので、上記比率が過小となると水素が入り込みにくくなって水素吸蔵能が低下する。

【0015】次に、水素吸蔵材料の製造方法について説明する。本実施形態における水素吸蔵材料を製造する場合には、まず触媒活性化CVD法でコイル状炭素繊維を製造する。触媒活性化CVD法によるコイル状炭素繊維の製造は次のようにして行われる。すなわち、ニッケル等の金属触媒を担持した基材を反応容器内に配置し、その反応容器内に窒素・アルゴン等のシールガスを導入しながら反応容器内を所定の温度（好ましくは600～3000℃）まで昇温する。そして、同温度に保ちながら反応容器内にアセチレン・メタン・プロパン・一酸化炭素等の原料ガス、チオフェン・硫化水素等の触媒ガス、水素ガスを導入する。そうすると、原料ガスの熱分解によって前記基材上にコイル状炭素繊維が析出形成される。本実施形態では、このようにして製造されるコイル状炭素繊維が実質そのまま水素吸蔵材料とされる。

【0016】次に、水素吸蔵材料の使用方法について説明する。水素吸蔵材料に水素を吸蔵させる場合、雰囲気

温度は-270～0℃が好ましく、-270～-80℃がより好ましく、-200～-150℃が特に好ましい。温度が低すぎると、その温度に設定するのに要するコストが増大するので好ましくない。逆に温度が高すぎると分子運動により吸蔵水素が放出されるおそれがあり、水素吸蔵能が低下する場合があるので好ましくない。また雰囲気圧力は50～1000気圧が好ましく、50～300気圧がより好ましく、100～150気圧が特に好ましい。圧力が低すぎると十分な放出流量が得られず不都合がある。逆に圧力が高すぎるとコスト的に不利である。

【0017】本実施形態によって得られる作用効果について以下に記載する。

(1) 本実施形態の水素吸蔵材料によれば、従来の水素吸蔵材料と同等以上の水素吸蔵能を発揮することができる。すなわち水素吸蔵材料は優れた水素吸蔵能を有するといえる。この優れた水素吸蔵能は、グラファイト構造を持つ炭素部分でグラファイト層（グラフェンシート）間に水素が捕捉されるのみでなく、非晶質炭素部分に存在する空隙で物理的に水素が捕捉されるとともに非晶質炭素との共有結合によっても水素が捕捉されることに起因する。

【0018】(2) 水素吸蔵材料の表面を覆うグラファイト構造を持つ炭素の皮膜は、非晶質炭素における吸蔵水素が外部に放出されるのを妨げるように作用する。このため、本実施形態の水素吸蔵材料によれば、グラファイト構造を持つ炭素の皮膜の働きによって非晶質炭素における吸蔵水素を安定して保持することができ、ひいては水素吸蔵材料の水素吸蔵能を向上させることができる。

【0019】(3) 精製に高度で煩雑な技術を要しないので、コイル状炭素繊維はカーボンナノチューブに比べて製造が容易である。従って、本実施形態によれば製造が容易な水素吸蔵材料を提供することができる。

【0020】さらに説明すると、カーボンナノチューブの場合、析出物の約70%が炭素粒などの副生成物で、これら副生成物は水素吸蔵能を有しない。このため、高温加熱や酸化処理等して精製する必要がある。しかも精製されたカーボンナノチューブにも、水素吸蔵能を有する単層CNTと利用可能な水素吸蔵能を有しない多層CNTとが混在しており、現在のところ、これらを分離する技術は確立されていない。一方コイル状炭素繊維の場合は、析出物の約90%がコイル状炭素繊維で、残りの副生成物である炭素粒も水素吸蔵能を有している。このため、精製せずとも水素吸蔵材料として十分に利用できるうえ、コイル状炭素繊維と炭素粒を分離する場合もふりよる分級など簡単な操作で確実に分離することができる。

【0021】(4) 水素吸蔵材料に水素を吸蔵させる場合に-270～0℃の温度の下で水素を吸蔵させるよ

うにすると、分子運動が抑制される結果、吸蔵水素を安定して水素吸蔵材料に保持させることができ、ひいては水素吸蔵材料の水素吸蔵能を向上させることができる。

【0022】(5) アスペクト比を3～1000万とすると、水素吸蔵材料の表面におけるグラファイト構造を持つ炭素の皮膜で覆われた箇所の比率及び非晶質炭素の露出した箇所の比率がそれぞれ適当となるので、特に優れた水素吸蔵能を発揮することができる。

【0023】[第2実施形態] 次に、本発明を具体化した第2実施形態について前記第1実施形態との相違点を中心に説明する。

【0024】本実施形態における水素吸蔵材料も前記第1実施形態と同様、炭素よりなる繊維によってコイル状に形成されている。ただし本実施形態の水素吸蔵材料はグラファイト構造を持つ炭素の皮膜を有さず、実質的に非晶質炭素のみからなる点で前記第1実施形態と異なる。

【0025】本実施形態における水素吸蔵材料を製造する場合には、まず前記第1実施形態と同様にして触媒活性化CVD法でコイル状炭素繊維を製造する。コイル状炭素繊維ができたら、そのコイル状炭素繊維を酸化雰囲気下で加熱して、表面を覆うグラファイト構造を持つ炭素の皮膜を除去する。本実施形態では、このようにしてコイル状炭素繊維からグラファイト構造を持つ炭素の皮膜を除去したものが水素吸蔵材料とされる。グラファイト構造を持つ炭素の皮膜を除去する処理の処理条件として、処理雰囲気は0.1～1体積%の酸素ガス雰囲気が好ましい。また処理時間は30秒～15分が好ましい。処理温度は700℃前後が好ましい。

【0026】また、水素を吸蔵させるときの雰囲気温度及び雰囲気圧力の好ましい範囲は前記第1実施形態の場合と同じである。以上説明した本実施形態によれば、前記第1実施形態の場合と同様、従来の水素吸蔵材料と同等以上の水素吸蔵能を発揮することができる。この優れた水素吸蔵能は、非晶質炭素部分に存在する空孔で物理的に水素が捕捉されるときに非晶質炭素との共有結合によっても水素が捕捉されることに起因する。

【0027】加えて、本実施形態によれば前記第1実施形態で記載した(3)及び(4)の作用効果も得られる。

[第3実施形態] 次に、本発明を具体化した第3実施形態について前記第1実施形態との相違点を中心に説明する。

【0028】本実施形態における水素吸蔵材料も前記第1実施形態と同様、炭素よりなる繊維によってコイル状に形成されている。また、基本的にはグラファイト構造を持つ炭素の皮膜を表面に有する非晶質炭素からなるが、その非晶質炭素の一部が後述の加熱処理によりグラファイト化されている点で前記第1実施形態と異なる。この水素吸蔵材料の形態として、好ましいアスペクト比

の範囲は前記第1実施形態の場合と同じである。

【0029】本実施形態における水素吸蔵材料を製造する場合には、まず前記第1実施形態と同様にして触媒活性化CVD法でコイル状炭素繊維を製造する。コイル状炭素繊維ができたら、そのコイル状炭素繊維に加熱処理を施して非晶質炭素の一部をグラファイト化する。本実施形態では、このようにしてコイル状炭素繊維に加熱処理を施したものが水素吸蔵材料とされる。なお、ここで加熱処理とは不活性雰囲気下で加熱する処理をいう。加熱処理の処理条件として、処理温度は100～3500℃が好ましく、100～2500℃がより好ましく、100～1500℃が特に好ましい。また処理時間は0.001時間～1000時間が好ましく、0.1～100時間がより好ましく、0.1～10時間が特に好ましい。

【0030】また、水素を吸蔵させるときの雰囲気温度及び雰囲気圧力の好ましい範囲は前記第1実施形態と同じである。以上説明した本実施形態によれば、前記第1実施形態で記載した(1)～(5)の作用効果が得られるほか、以下の作用効果が得られる。

【0031】(6) 加熱処理により非晶質炭素の一部をグラファイト化すると、コイル状炭素繊維における炭素原子の配置が変わる結果、非晶質炭素部分に存在する空孔の形状及びサイズが変化をし、それに付随して空孔で捕捉しうる水素の量も変化する。このため、処理条件によっては水素吸蔵能のさらなる向上を図ることができる。

【0032】[第4実施形態] 次に、本発明を具体化した第4実施形態について前記第1実施形態との相違点を中心に説明する。

【0033】本実施形態における水素吸蔵材料も前記第1実施形態と同様、炭素よりなる繊維によってコイル状に形成されている。また、基本的にはグラファイト構造を持つ炭素の皮膜を表面に有する非晶質炭素からなるが、その非晶質炭素の一部が加熱処理によりグラファイト化されていると同時にグラファイト構造を持つ炭素部分及び非晶質炭素部分が後述の酸化処理により活性化されている点で前記第1実施形態と異なる。この水素吸蔵材料の形態として、好ましいアスペクト比の範囲は前記第1実施形態の場合と同じである。

【0034】本実施形態における水素吸蔵材料を製造する場合には、まず前記第1実施形態と同様にして触媒活性化CVD法でコイル状炭素繊維を製造する。コイル状炭素繊維ができたら、そのコイル状炭素繊維に対して前記第3実施形態と同様にして加熱処理を施して非晶質炭素の一部をグラファイト化する。そして、さらに酸化処理を施して活性化する。本実施形態では、このようにしてコイル状炭素繊維に加熱処理と酸化処理を順次施したものが水素吸蔵材料とされる。なお、ここで酸化処理とは酸化雰囲気下で加熱する処理(気相高温酸化処理)、

あるいは硝酸又は過酸化水素に曝す処理（液相酸化処理）をいう。この場合の加熱処理の処理条件として、処理温度及び処理時間の好ましい範囲は前記第3実施形態に同じである。また酸化処理（気相高温酸化処理）の条件として、処理温度は600～1200℃が好ましい。同じく処理時間は10時間以下が好ましく、5時間以下がより好ましく、1時間以下が特に好ましい。同じく処理雰囲気は、0.01～100体積%の酸素ガス雰囲気が好ましく、1～40体積%の酸素ガス雰囲気がより好ましく、空気雰囲気が特に好ましい。

【0035】また、水素を吸蔵させるときの雰囲気温度及び雰囲気圧力の好ましい範囲は前記第1実施形態に同じである。以上説明した本実施形態によれば、先に記載した(1)～(6)の作用効果が得られるほか、以下の作用効果が得られる。

【0036】(7) 酸化処理を行うと、一部の炭素が酸素と結合して一酸化炭素又は二酸化炭素となって遊離する結果、非晶質炭素部分に存在する空孔の形状及びサイズが変化をし、それに付随して空孔で捕捉しうる水素の量も変化する。このため、処理条件によっては水素吸蔵能のさらなる向上を図ることができる。

【0037】〔第5実施形態〕次に、本発明を具体化した第5実施形態について前記第1実施形態との相違点を中心に説明する。

【0038】本実施形態における水素吸蔵材料も前記第1実施形態と同様、炭素よりなる繊維によってコイル状に形成されている。また、基本的にはグラファイト構造を持つ炭素の皮膜を表面に有する非晶質炭素からなるが、そのグラファイト構造を持つ炭素部分及び非晶質炭素部分にアルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つが挿入（インターカレート）されている点で前記第1実施形態と異なる。この水素吸蔵材料の形態として、好ましいアスペクト比の範囲は前記第1実施形態の場合と同じである。

【0039】本実施形態における水素吸蔵材料を製造する場合には、まず前記第1実施形態と同様にして触媒活性化CVD法でコイル状炭素繊維を製造する。コイル状炭素繊維ができたら、そのコイル状炭素繊維と、アルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つとを混合して放置し、コイル状炭素繊維にアルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つを挿入させる。このとき外部から静電場を印加したり、超音波を照射したり、または加熱等してもよい。本実施形態では、このようにしてコイル状炭素繊維にアルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つを挿入したものが水素吸蔵材料とされる。

【0040】また、水素を吸蔵させるときの雰囲気温度及び雰囲気圧力の好ましい範囲は前記第1実施形態に同

じである。以上説明した本実施形態によれば、先に記載した(1)～(5)の作用効果が得られるほか、以下の作用効果が得られる。

【0041】(8) アルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つを挿入すると、水素吸蔵材料に水素が吸蔵されるときにアルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素又は硫黄と水素分子とが接触する。アルカリ金属等に接触すると水素分子は解離状態となり、反応性の高い状態となる。このため吸蔵水素は、グラファイト構造を構成する炭素の π 軌道と静電相互作用したり、非晶質炭素を構成するSP、SP²、SP³軌道の炭素の電子軌道のうち余った軌道等と結合したりする。よって、吸蔵水素を安定して水素吸蔵材料に保持させることができ、ひいては水素吸蔵材料の水素吸蔵能を向上させることができる。

【0042】なお、前記各実施形態を次のように変更して構成することもできる。

・ 前記第4実施形態では加熱処理の後に酸化処理を行うようにしたが、加熱処理を省略してもよい。すなわち、触媒活性化CVD法で得られるコイル状炭素繊維に酸化処理を施したものを水素吸蔵材料としてもよい。この場合も一部の炭素が酸素と結合して一酸化炭素又は二酸化炭素となって遊離する結果、非晶質炭素部分に存在する空孔の形状及びサイズが変化をし、それに付随して空孔で捕捉しうる水素の量も変化する。このため、処理条件によっては水素吸蔵能のさらなる向上を図ることができる。この場合の酸化処理（気相高温酸化処理）の条件として、処理温度は700℃前後が好ましい。同じく処理時間は1秒～60分が好ましく、30秒～30分がより好ましく、30秒～15分が特に好ましい。同じく処理雰囲気は、0.01～10体積%の酸素ガス雰囲気が好ましく、0.05～1体積%の酸素ガス雰囲気がより好ましく、0.1～1体積%の酸素ガス雰囲気が特に好ましい。

【0043】・ 前記第4実施形態では加熱処理の後に酸化処理を行うようにしたが、処理の順序を逆にしてもよい。すなわち、触媒活性化CVD法で得られるコイル状炭素繊維を酸化処理した後にさらに加熱処理したものを水素吸蔵材料としてもよい。

【0044】・ 前記第4実施形態では加熱処理後のコイル状炭素繊維の活性化を酸化処理により図ったが、その酸化処理に換えて水素処理により活性化を図るようにしてもよい。ここで水素処理とは水素雰囲気下で加熱する処理をいう。水素処理を行うと、一部の炭素が水素と結合してメタンなどの炭化水素となって遊離する結果、非晶質炭素部分に存在する空孔の形状及びサイズが変化をし、それに付随して空孔で捕捉しうる水素の量も変化する。このため、酸化処理の場合と同様、処理条件によっては水素吸蔵能のさらなる向上を図ることができる。

【0045】・ 前記第5実施形態では、触媒活性化C

VD法で製造されたコイル状炭素繊維に対しアルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つを挿入した。それに対して、触媒活性化CVD法で製造されたコイル状炭素繊維を加熱処理したもの、酸化処理したもの、加熱処理した後に酸化処理したもの、あるいは酸化処理した後に加熱処理したものにアルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つを挿入するようにしてもよい。

【0046】・前記第3～第5実施形態では、触媒活性化CVD法で製造されたコイル状炭素繊維に対し、加熱処理や酸化処理を施したり、アルカリ金属・アルカリ土類金属・フッ素・ヨウ素及び硫黄のうち少なくともいずれか一つを挿入したりした。それに対して、触媒活性化CVD法で製造されたコイル状炭素繊維を酸化雰囲気下で加熱して、その表面を覆うグラファイト構造を持つ炭素の皮膜を除去したものに前記第3～第5実施形態と同様に加熱処理等を行うようにしてもよい。

【0047】・水素吸蔵材料の形状はコイル状に限定されるものでなく、例えば粒状であってもよい。粒状の水素吸蔵材料としては、触媒活性化CVD法によりコイル状炭素繊維を製造する過程で副生成物として得られる炭素粒からなるものが好ましい。

【0048】・前記第5実施形態でフッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入する際には、次のようにしてもよい。すなわち、フッ素・ヨウ素又は硫黄のうち少なくともいずれか一つとコイル状炭素繊維とを容器内に密封して放置し、コイル状炭素繊維にフッ素・ヨウ素又は硫黄のうち少なくともいずれか一つを挿入させるようにしてもよい。また、このとき前記第5実施形態と同様に、外部から静電場を印加したり、超音波を照射したり、または加熱等してもよい。なお、前記容器としては、耐圧容器、ガラス製容器、耐腐食性容器、テフロン（登録商標）製容器などから適宜に選択して使用される。この場合、複雑な器具を用いることなくアンブル一つで挿入操作を行うことができる。

【0049】・コイル状炭素繊維の製造に際し反応系

に静電場を印加してもよい。この場合、反応速度及び収率を向上させることができる。

【0050】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【製造例1】ニッケル粒子（平均粒径1 μ m）を塗布した基材が配置された反応容器内にアセチレン・チオフェン・水素及びアルゴンを導入し、750℃にまで昇温した。静電場（5000V）を印加しながら同温度で2時間保持したところ、アセチレンの熱分解により基材上にコイル状炭素繊維と炭素粒が析出形成された。

【0051】【実施例1A～、比較例1A*～】製造例1で得られたコイル状炭素繊維に加熱処理を施して水素吸蔵材料とした。ただし、実施例1Aのみ製造例1で得られたコイル状炭素繊維をそのまま水素吸蔵材料とした。各例の水素吸蔵材料の水素吸蔵量を測定した結果を、加熱処理の条件と併せて下記表1に示す。

【0052】水素吸蔵量の測定は次のようにして行った。－180℃における水素吸蔵量を測定する場合には、まず、サンプル（水素吸蔵材料）0.5グラムを容量20mlの耐圧容器内に入れて、1.3～0.4kPa（10～3Torr）の圧力下で200℃まで昇温し同温度で10時間保持してサンプルを乾燥させた。続いて、液体窒素によって－180℃にまで冷却し同温度に3時間保持した後、耐圧容器内に水素を導入して容器内の圧力を120気圧とした。そして、その後の圧力変化から水素吸蔵量を算出した。25℃における水素吸蔵量の測定の場合には、25℃まで冷却してから耐圧容器内に水素を導入し、その後は上記の場合と同様にして水素吸蔵量を算出した。

【0053】なお、表1以降、各表中に示す水素吸蔵量の単位（L）は、[リットル（NTP）H₂/g]を意味する。すなわち、水素吸蔵材料1グラムが吸蔵する水素の量を、標準温度及び標準圧力における水素の体積に換算したものである。

【0054】

【表1】

実施例	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H	1I
加熱処理温度(℃)	—	100	200	300	400	500	600	700	800
加熱処理時間(時間)	—	3	3	3	3	3	3	3	3
－180℃における水素吸蔵量(L)	22	8	7	9	11	17	28	14	12
25℃における水素吸蔵量(L)	1	—	—	0.3	—	—	2	—	—

実施例	1J	1K	1L	1M	1N	1O	1P	1A*	1B*
加熱処理温度(℃)	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	2500	3000
加熱処理時間(時間)	3	3	3	3	3	3	3	10	10
－180℃における水素吸蔵量(L)	10	7	3	12	10	7	3	2	1
25℃における水素吸蔵量(L)	—	—	—	0.8	—	—	—	6	11

1A*及び1B*は比較例

表1に示すように、600℃で3時間加熱処理を行った場合（実施例1G）には、加熱処理をしない場合（実施

例1A）に比べて水素吸蔵量が向上することが示された。これは、加熱処理の結果、非品質炭素部分に存在す

る空孔の形状及びサイズが改善されたことによると思われる。なお、2500℃又は3000℃で10時間加熱処理を行った比較例1A*及び比較例1B*では、非晶質炭素がほぼ完全にグラファイト化されていた。この場合、-180℃まで冷却するとグラファイト層（グラフェンシート）間の相互作用が強固になって層間が閉じてしまうため、水素吸蔵量が大きく低下する。ただし、25℃では層間の幅の自由度が増すため水素吸蔵量が増大する。

実施例	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I
加熱処理温度(℃)	—	100	200	300	400	500	600	700	800
加熱処理時間(時間)	—	3	3	3	3	3	3	3	3
-180℃における水素吸蔵量(L)	18	4	4	/	8	20	14	5	5
25℃における水素吸蔵量(L)	0.6	—	—	—	—	0.7	—	—	0.2

実施例	2J	2K	2L	2M	2N	2O	2P	2A*	2B*
加熱処理温度(℃)	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	2500	3000
加熱処理時間(時間)	3	3	3	3	3	3	3	10	10
-180℃における水素吸蔵量(L)	6	7	10	18	7	1	1	2	1
25℃における水素吸蔵量(L)	—	—	—	0.6	—	—	—	5	9

2A*及び2B*は比較例

表2に示すように、500℃で3時間加熱処理を行った場合（実施例2F）には、加熱処理をしない場合（実施例2A）に比べて水素吸蔵量が向上することが示された。これは、加熱処理の結果、非晶質炭素部分に存在する空孔の形状及びサイズが改善されたことによると思われる。また表1に示す結果と表2に示す結果を比較すると、コイル状炭素繊維からなる水素吸蔵材料の方が、炭素粒からなる水素吸蔵材料に比べて水素吸蔵量がやや大きい傾向がみとめられた。このことから、水素吸蔵の点では炭素粒よりもコイル状炭素繊維からなる水素吸蔵材料の方が好ましいことがわかった。

実施例	3A	3B	3C	3D	3A*	3B*
加熱処理温度(℃)	—	300	600	1200	2500	3000
加熱処理時間(時間)	—	3	3	3	10	10
酸化処理温度(℃)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
酸化処理時間(分)	10	10	10	10	10	10
水素吸蔵量(L)	3	12	23	15	2.2	1.3

実施例	3E	3F	3G	3H	3I	3J	3K
加熱処理温度(℃)	600	600	600	600	600	600	600
加熱処理時間(時間)	3	3	3	3	3	3	3
酸化処理温度(℃)	—	1000	1000	1000	1000	1000	1000
酸化処理時間(分)	—	2	4	6	8	10	15
水素吸蔵量(L)	28	7	5	31	14	23	3

3A*及び3B*は比較例

表3に示すように、600℃で3時間加熱処理を行った後に1000℃で6分間酸化処理を行った場合（実施例3H）や、600℃で3時間加熱処理を行った後に1000℃で10分間酸化処理を行った場合（実施例3C、3J）には、加熱処理も酸化処理もしない場合（実施例1A）に比べて水素吸蔵量が向上することが示された。

【0055】[実施例2A～、比較例2A*～] 製造例1で得られた炭素粒に加熱処理を施して水素吸蔵材料とした。ただし、実施例2Aのみ製造例1で得られた炭素粒をそのまま水素吸蔵材料とした。各例の水素吸蔵材料の-180℃における水素吸蔵量を測定した結果を、加熱処理の条件と併せて表2に示す。

【0056】

【表2】

【0057】[実施例3A～、比較例3A*～] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維に加熱処理を施した後、さらに酸化処理（空気雰囲気下での気相高温酸化処理）を施して水素吸蔵材料とした。ただし、実施例3Aは製造例1で得られたコイル状炭素繊維をそのまま酸化処理して水素吸蔵材料とし、実施例3Eは加熱処理のみして水素吸蔵材料とした。各例の水素吸蔵材料の-180℃における水素吸蔵量を測定した結果を、加熱処理及び酸化処理の条件と併せて表3に示す。

【0058】

【表3】

これは、加熱処理と酸化処理の結果、非晶質炭素部分に存在する空孔の形状及びサイズが改善されたことによると思われる。

【0059】[実施例4A～] 製造例1で得られた炭素粒に加熱処理を施した後、さらに酸化処理（空気雰囲気下での気相高温酸化処理）を施して水素吸蔵材料とし

た。ただし実施例4Aは、製造例1で得られた炭素粒をそのまま酸化処理して水素吸蔵材料とした。各例の水素吸蔵材料の-180℃における水素吸蔵量を測定した結果を、加熱処理及び酸化処理の条件と併せて表4に示す。

【0060】

【表4】

実施例	4A	4B	4C	4D	4E	4F
加熱処理温度(℃)	—	500	800	1200	2500	3000
加熱処理時間(時間)	—	3	3	3	10	10
酸化処理温度(℃)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
酸化処理時間(分)	10	10	10	10	10	10
水素吸蔵量(L)	1	17	9	21	23	1.2

表4に示すように、1200℃で3時間加熱処理を行った後に1000℃で10分間酸化処理を行った場合(実施例4D)には、加熱処理も酸化処理もしない場合(実施例2A)に比べて水素吸蔵量が向上することが示された。これは、加熱処理と酸化処理の結果、非晶質炭素部分に存在する空孔の形状及びサイズが改善されたことによると思われる。

【0061】【実施例5A〜】製造例1で得られたコイル状炭素繊維に対し39kHzの超音波を照射しながらアルカリ金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例5Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維をそのまま水素吸蔵材料とした。

【0062】このアルカリ金属の挿入の方法を詳しく説明すると、まず、アルゴン雰囲気中に置換した反応容器に2-メチルテトラヒドロフランを入れ、そこにナフタレンを加えて完全に溶解させた後、さらにアルカリ金属を加えた。そのアルカリ金属が完全に溶解した後、今度は製造例1で得られたコイル状炭素繊維を混ぜ入れ、39kHzの超音波を照射しながらアルカリ金属の挿入が飽和に達するまで放置した。なお、これらの操作は全て室温で行った。

【0063】【実施例6A〜】製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理したのに対し、39kHzの超音波を照射しながらアルカリ金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例6Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0064】【比較例4A*〜】製造例1で得られたコイル状炭素繊維を3000℃で10時間加熱処理したのに対し、39kHzの超音波を照射しながらアルカリ金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし比較例4A*は、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を3000℃で10時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0065】【実施例7A〜】製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で10分間酸化処理(空気雰囲気下での気相

高温酸化処理)したのに対し、39kHzの超音波を照射しながらアルカリ金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例7Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で10分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0066】【実施例8A〜】製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で6分間酸化処理(空気雰囲気下での気相高温酸化処理)したのに対し、39kHzの超音波を照射しながらアルカリ金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例8Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で6分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0067】【実施例9A〜】製造例1で得られたコイル状炭素繊維に対し1万ボルトの静電場を印加しながらアルカリ金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例9Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維をそのまま水素吸蔵材料とした。

【0068】このアルカリ金属の挿入の方法をより詳しく説明すると、まず、アルゴン雰囲気中に置換した反応容器に2-メチルテトラヒドロフランを入れ、そこにナフタレンを加えて完全に溶解させた後、さらにアルカリ金属を加えた。そのアルカリ金属が完全に溶解した後、今度は製造例1で得られたコイル状炭素繊維を混ぜ入れ、1万ボルトの静電場を印加しながらアルカリ金属の挿入が飽和に達するまで放置した。なお、これらの操作は全て室温で行った。

【0069】【実施例10A〜】製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理したのに対し、1万ボルトの静電場を印加しながらアルカリ金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例10Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0070】【比較例5A*〜】製造例1で得られたコイル状炭素繊維を3000℃で10時間加熱処理したのに対し、1万ボルトの静電場を印加しながらアルカリ金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし比較例5A*は、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を3000℃で10時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0071】【実施例11A〜】製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で10分間酸化処理(空気雰囲気下での気相高温酸化処理)したのに対し、1万ボルトの静電場を印加しながらアルカリ金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例11Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに

1000℃で10分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0072】[実施例12A～] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で6分間酸化処理（空気雰囲気下での気相高温酸化処理）したものに対し、1万ボルトの静電場を印加しながらアルカリ金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例12Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で6分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

<超音波>

実施例	アルカリ金属	飽和挿入時間	飽和挿入量	水素吸蔵量(L)
5A	—	—	—	27
5B	Li	4:3	1:3	26
5C	Na	4:3	1:3	23
5D	K	15日	1:4	23
5E	Rb	15日	1:6	23
5F	Cs	15日	1:6	23
6A	—	—	—	28
6B	Li	5日	1:1	34
6C	Na	5日	1:1	30
6D	K	17日	1:3	33
6E	Rb	17日	1:5	31
6F	Cs	17日	1:5	31
4A*	—	—	—	1
4B*	Li	7日	1:6	11
4C*	Na	7日	1:48	1.2
4D*	K	20日	1:8	3
4E*	Rb	20日	1:8	2
4F*	Cs	20日	1:8	2
7A	—	—	—	23
7B	Li	3日	1:2	28
7C	Na	3日	1:2	24
7D	K	14日	1:3	25
7E	Rb	14日	1:4	24
7F	Cs	14日	1:4	24
8A	—	—	—	31
8B	Li	4日	2:1	37
8C	Na	4日	2:1	31
8D	K	15日	1:1	32
8E	Rb	15日	1:2	33
8F	Cs	15日	1:2	33

4A*～4F*は比較例

表5に示すように、アルカリ金属の挿入前後の水素吸蔵量を比較すると、差のない一部（実施例8C、12C）を除き、いずれも挿入後の方が水素吸蔵量が多い。このことから、アルカリ金属を挿入することで水素吸蔵能が向上することが示された。また、超音波を照射しながらアルカリ金属を挿入した場合も、静電場を印加しながらアルカリ金属を挿入した場合も水素吸蔵量に関しては同等であったが、静電場の方が超音波に比べて早く飽和に至ることが示された。このことから、静電場を印加しながらアルカリ金属を挿入させることで、その挿入時間を短縮することができ、ひいては水素吸蔵能に優れた水

【0073】アルカリ金属が挿入された上記各例の水素吸蔵材料の-180℃における水素吸蔵量を測定した結果を表5に示す。なお表5及び下記の表6、表7中の「飽和挿入時間」とは、アルカリ金属等の挿入が飽和に達するまでに要する時間、また「飽和挿入量」とは、アルカリ金属等の挿入が飽和に達したときの水素吸蔵材料におけるアルカリ金属原子等と炭素原子の比（アルカリ金属原子等：炭素原子）を示す。

【0074】

【表5】

<静電場>

実施例	アルカリ金属	飽和挿入時間	飽和挿入量	水素吸蔵量(L)
9A	—	—	—	22
9B	Li	2日	1:3	26
9C	Na	2日	1:3	23
9D	K	11日	1:4	23
9E	Rb	11日	1:6	23
9F	Cs	11日	1:6	23
10A	—	—	—	28
10B	Li	3日	1:1	34
10C	Na	3日	1:1	30
10D	K	14日	1:3	33
10E	Rb	14日	1:5	31
10F	Cs	14日	1:5	31
5A*	—	—	—	1
5B*	Li	5日	1:6	11
5C*	Na	5日	1:48	1.2
5D*	K	17日	1:8	3
5E*	Rb	17日	1:8	2
5F*	Cs	17日	1:8	2
11A	—	—	—	23
11B	Li	1日	1:2	28
11C	Na	1日	1:2	24
11D	K	10:3	1:3	25
11E	Rb	10:3	1:4	24
11F	Cs	10:3	1:4	24
12A	—	—	—	31
12B	Li	2日	2:1	37
12C	Na	2日	2:1	31
12D	K	11:3	1:1	32
12E	Rb	11:3	1:2	33
12F	Cs	11:3	1:2	33

5A*～5F*は比較例

素吸蔵材料の製造の容易化を図れることがわかった。

【0075】[実施例13A～] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維に対し1万ボルトの静電場を印加しながらアルカリ土類金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例13Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維をそのまま水素吸蔵材料とした。なお、このアルカリ土類金属の挿入の方法は、アルカリ金属の場合と同じである。

【0076】[実施例14A～] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理したものに、1万ボルトの静電場を印加しながらアルカリ土類

金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例 14Aは、製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 600℃で 3 時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0077】[比較例 6A*~] 製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 3000℃で 10 時間加熱処理したものに、1 万ボルトの静電場を印加しながらアルカリ土類金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし比較例 6A*は、製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 3000℃で 10 時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0078】[実施例 15A~] 製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 600℃で 3 時間加熱処理して、さらに 1000℃で 10 分間酸化処理（空気雰囲気下での気相高温酸化処理）したものに、1 万ボルトの静電場を印加しながらアルカリ土類金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例 15Aは、製造例 1 で得られた

コイル状炭素繊維を 600℃で 3 時間加熱処理して、さらに 1000℃で 10 分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0079】[実施例 16A~] 製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 600℃で 3 時間加熱処理して、さらに 1000℃で 6 分間酸化処理（空気雰囲気下での気相高温酸化処理）したものに、1 万ボルトの静電場を印加しながらアルカリ土類金属を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例 16Aは、製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 600℃で 3 時間加熱処理して、さらに 1000℃で 6 分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0080】アルカリ土類金属が挿入された上記各例の水素吸蔵材料の -180℃における水素吸蔵量を測定した結果を表 6 に示す。

【0081】

【表 6】

実施例	アルカリ土類金属	飽和挿入時間	飽和挿入量	水素吸蔵量 (L)
13A	—	—	—	22
13B	Be	22日	1:12	24
13C	Mg	26日	1:17	23
14A	—	—	—	28
14B	Be	24日	1:4	31
14C	Mg	31日	1:5	29
6A*	—	—	—	1
6B*	Be	36日	1:75	1.6
6C*	Mg	36日	1:120	1.1

実施例	アルカリ土類金属	飽和挿入時間	飽和挿入量	水素吸蔵量 (L)
15A	—	—	—	23
15B	Be	20日	1:3	26
15C	Mg	24日	1:4	24
16A	—	—	—	31
16B	Be	23日	1:2	34
16C	Mg	29日	1:2	32

6A*~6C*は比較例

表 6 に示すように、アルカリ土類金属の挿入前後の水素吸蔵量を比較すると、いずれも挿入後の方が水素吸蔵量が多い。このことから、アルカリ土類金属を挿入することで水素吸蔵能が向上することが示された。

【0082】[実施例 17A~] 製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維に対し 1 万ボルトの静電場を印加しながらフッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例 17Aは、製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維をそのまま水素吸蔵材料とした。

【0083】フッ素の挿入の方法をさらに説明すると、不純物の水が除去された無水フッ化水素酸に、製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維と MoF_6 と SbF_5 を混合した後、1 万ボルトの静電場を印加するとともにフッ素ガスを吹き込みながらフッ素の挿入が飽和に達するまで 8~25℃の温度で放置した。

【0084】ヨウ素の挿入の方法をさらに説明すると、製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維とヨウ素とルイス酸とを混合し、1 万ボルトの静電場を印加しながらヨウ素の挿入が飽和に達するまで室温で放置した。

【0085】硫黄の挿入の方法をさらに説明すると、製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維と硫黄とルイス酸とを混合し、1 万ボルトの静電場を印加しながら硫黄の挿

入が飽和に達するまで室温で放置した。

【0086】[実施例 18A~] 製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 600℃で 3 時間加熱処理したものに、1 万ボルトの静電場を印加しながらフッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例 18Aは、製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 600℃で 3 時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0087】[比較例 7A*~] 製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 3000℃で 10 時間加熱処理したものに、1 万ボルトの静電場を印加しながらフッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし比較例 7A*は、製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 3000℃で 10 時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0088】[実施例 19A~] 製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 600℃で 3 時間加熱処理して、さらに 1000℃で 10 分間酸化処理（空気雰囲気下での気相高温酸化処理）したものに、1 万ボルトの静電場を印加しながらフッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例 19Aは、製造例 1 で得られたコイル状炭素繊維を 600℃で 3 時間加熱処理し

て、さらに1000℃で10分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0089】[実施例20A～] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で6分間酸化処理（空気雰囲気下での気相高温酸化処理）したのに対し、1万ボルトの静電場を印加しながらフッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例20Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で6分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0090】[実施例21A～] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維に対しフッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例21Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維をそのまま水素吸蔵材料とした。

【0091】フッ素の挿入の方法をさらに説明すると、不純物の水が除去された無水フッ化水素酸に、製造例1で得られたコイル状炭素繊維と MoF_6 と SbF_5 を混合した後、フッ素ガスを吹き込みながらフッ素の挿入が飽和に達するまで8～25℃の温度で放置した。

【0092】ヨウ素の挿入の方法をさらに説明すると、製造例1で得られたコイル状炭素繊維とヨウ素とルイス酸とを混合し、ヨウ素の挿入が飽和に達するまで室温で放置した。

【0093】硫黄の挿入の方法をさらに説明すると、製造例1で得られたコイル状炭素繊維と硫黄とルイス酸とを混合し、硫黄の挿入が飽和に達するまで室温で放置した。[実施例22A～] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理したのに対し、フッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入して水素吸蔵材料とした。

ただし実施例22Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0094】[比較例8A*～] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維を3000℃で10時間加熱処理したのに対し、フッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし比較例8A*は、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を3000℃で10時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0095】[実施例23A～] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で10分間酸化処理（空気雰囲気下での気相高温酸化処理）したのに対し、フッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例23Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で10分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0096】[実施例24A～] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で6分間酸化処理（空気雰囲気下での気相高温酸化処理）したのに対し、フッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例24Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で6分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0097】フッ素・ヨウ素又は硫黄が挿入された上記各例の水素吸蔵材料の-180℃における水素吸蔵量を測定した結果を表7に示す。

【0098】

【表7】

<静電場あり>

実施例	挿入元素	飽和挿入時間	飽和挿入量	水素吸蔵量(L)
17A	—	—	—	22
17B	F	0.6日	1:2	26
17C	I	0.8日	1:3.5	25
17D	S	3.9日	1:8	23
18A	—	—	—	28
18B	F	0.4日	1:1.9	35
18C	I	0.8日	1:3.2	32
18D	S	3.3日	1:5	31
7A*	—	—	—	1
7B*	F	0.7日	1:1.8	3.9
7C*	I	1.4日	1:3.7	3.1
7D*	S	4.3日	1:6.8	2.8
19A	—	—	—	23
19B	F	0.4日	1:2.1	30
19C	I	0.8日	1:3.6	28
19D	S	3.3日	1:5	26
20A	—	—	—	31
20B	F	0.4日	1:2	37
20C	I	0.8日	1:2.8	36
20D	S	3.3日	1:4	32

7A*~7D*は比較例

<静電場なし>

実施例	挿入元素	飽和挿入時間	飽和挿入量	水素吸蔵量(L)
21A	—	—	—	27
21B	F	0.8日	1:2.3	26
21C	I	1日	1:3.8	25
21D	S	4.5日	1:9	23
22A	—	—	—	28
22B	F	0.7日	1:2.2	33
22C	I	1日	1:3.5	30
22D	S	4.2日	1:6	30
8A*	—	—	—	1
8B*	F	1日	1:2	3.5
8C*	I	2日	1:4	2.8
8D*	S	5日	1:8	2.3
23A	—	—	—	23
23B	F	0.7日	1:2.3	27
23C	I	1日	1:4	25
23D	S	4.2日	1:5.7	24
24A	—	—	—	31
24B	F	0.7日	1:2.2	35
24C	I	1日	1:3	34
24D	S	4.2日	1:4.5	32

8A*~8D*は比較例

表7に示すように、フッ素・ヨウ素又は硫黄の挿入前後の水素吸蔵量を比較すると、いずれも挿入後の方が水素吸蔵量が多い。このことから、フッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入することで水素吸蔵能が向上することが示された。また、静電場を印加しながらフッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入した場合、静電場を印加しない場合に比べて早く飽和に至るとともに、飽和挿入量が増加し、それに伴って水素吸蔵量も増加することが示された。このことから、静電場を印加しながらフッ素・ヨウ素又は硫黄を挿入させることで、その挿入時間の短縮化のみでなく、水素吸蔵能の向上も図ることができることが示された。

【0099】[実施例25A~] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維に対し1万ボルトの静電場を印加しながらリチウムとナトリウム、リチウムとベリリウム、あるいはフッ素とヨウ素を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例25Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維をそのまま水素吸蔵材料とした。

【0100】[実施例26A~] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理したのに対し、1万ボルトの静電場を印加しながらリチウムとナトリウム、リチウムとベリリウム、あるいはフッ素とヨウ素を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例26Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0101】[比較例9A*~] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維を3000℃で10時間加熱処理したのに対し、1万ボルトの静電場を印加しながらリチウムとナトリウム、リチウムとベリリウム、あるいはフッ素

とヨウ素を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし比較例9A*は、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を3000℃で10時間加熱処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0102】[実施例27A~] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で10分間酸化処理（空気雰囲気下での気相高温酸化処理）したのに対し、1万ボルトの静電場を印加しながらリチウムとナトリウム、リチウムとベリリウム、あるいはフッ素とヨウ素を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例27Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で10分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0103】[実施例28A~] 製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で6分間酸化処理（空気雰囲気下での気相高温酸化処理）したのに対し、1万ボルトの静電場を印加しながらリチウムとナトリウム、リチウムとベリリウム、あるいはフッ素とヨウ素を挿入して水素吸蔵材料とした。ただし実施例28Aは、製造例1で得られたコイル状炭素繊維を600℃で3時間加熱処理して、さらに1000℃で6分間酸化処理したものをそのまま水素吸蔵材料とした。

【0104】リチウムとナトリウム、リチウムとベリリウム、あるいはフッ素とヨウ素が挿入された上記各例の水素吸蔵材料の-180℃における水素吸蔵量を測定した結果を表8に示す。なお表8中の「飽和挿入量」とは、挿入元素の挿入が飽和に達したときの水素吸蔵材料

における挿入元素と炭素原子の比（挿入元素（１種目）：挿入元素（２種目）：炭素原子）を示す。

【0105】

【表8】

実施例	挿入元素	飽和挿入量	水素吸蔵量(L)	実施例	挿入元素	飽和挿入量	水素吸蔵量(L)
25A	-	-	22	27A	-	-	23
25B	Li,Na	0.5:0.5:3	24	27B	Li,Na	0.7:0.3:2	25
25C	Li,Be	0.92:0.08:3	25	27C	Li,Be	0.88:0.12:2	27
25D	F,I	0.7:0.3:3	25	27D	F,I	0.6:0.4:3	29
26A	-	-	28	28A	-	-	31
26B	Li,Na	0.7:0.3:1	31	28B	Li,Na	1.4:0.6:3	33
26C	Li,Be	0.93:0.07:1	32	28C	Li,Be	1.86:0.14:3	35
26D	F,I	0.8:0.2:3	34	28D	F,I	0.7:0.3:3	36
9A*	-	-	1	9A*~9D*は比較例			
9B*	Li,Na	0.98:0.02:6	5				
9C*	Li,Be	0.99:0.01:6	4				
9D*	F,I	0.9:0.1:3	3.5				

表8に示すように、リチウムとナトリウム、リチウムとベリリウム、あるいはフッ素とヨウ素の挿入前後の水素吸蔵量を比較すると、いずれも挿入後の方が水素吸蔵量が大きい。このことから、挿入元素が２種類の場合も水素吸蔵能が向上することが示された。

【0106】【実施例29A~】製造例1で得られたコ

イル状炭素繊維をミキサで切断して所定のアスペクト比に調製したものを水素吸蔵材料とした。各例の水素吸蔵材料の-180℃における水素吸蔵量を測定した結果を表9に示す。

【0107】

【表9】

実施例	29A	29B	29C	29D	29E	29F	29G
アスペクト比	10	50	100	200	600	1000	3000
水素吸蔵量(L)	7	17	22	24	21	21	21

実施例	29H	29I	29J	29K	29L	29M
アスペクト比	5000	1万	10万	50万	100万	1000万
水素吸蔵量(L)	21	21	14	11	5	2

【実施例30A~】製造例1で得られたコイル状炭素繊維を酸化雰囲気下で加熱して、表面を覆うグラファイト構造を持つ炭素の皮膜を除去したものを水素吸蔵材料とした。各例の水素吸蔵材料の-180℃における水素吸蔵量を測定した結果を表10に示す。

【0108】

【表10】

実施例	30A	30B	30C	30D
処理雰囲気(O ₂)	0.1vol%	1vol%	0.1vol%	1vol%
処理時間	30秒	30秒	15分	15分
処理温度	700℃	700℃	700℃	700℃
水素吸蔵量(L)	21	18	14	14

次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

【0109】・グラファイト構造を持つ炭素の皮膜を

表面に有する非晶質炭素を酸化雰囲気下で加熱して該皮膜を除去する工程を含むことを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。この場合、グラファイト構造を持つ炭素の皮膜を表面に有する非晶質炭素をもとに、実質的に非晶質炭素のみからなる水素吸蔵材料を得ることができる。

【0110】

【発明の効果】本発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。請求項1及び請求項2に記載の発明によれば、水素吸蔵能に優れ、なおかつ製造が容易な水素吸蔵材料を提供することができる。

【0111】請求項3から請求項7に記載の発明によれば、水素吸蔵能を向上させることができる。請求項8に記載の発明によれば、水素吸蔵能に優れた水素吸蔵材料を容易に得ることができる。

【0112】請求項9に記載の発明によれば、水素吸蔵材料に大量の水素を吸蔵させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	(参考)
H 0 1 M	8/04	H 0 1 M 8/04	J 5 H 0 2 7
(71) 出願人	399054000 シーエムシー技術開発 株式会社 岐阜県各務原市須衛町四丁目179番地の1	Fターム(参考)	3E072 EA10 4G040 AA22 AA42 4G046 CA00 CA01 CB01 CC06 4G066 AA02D AA04B AA09D AA31D AA45D BA01 BA33 BA38 CA38 FA11 FA18 FA31 GA01 GA14 4L037 AT02 AT05 CS03 CS05 FA02 FA05 FA20 PA02 PA11 PC11 PG04 UA20 5H027 AA02 BA13
(72) 発明者	元島 栖二 岐阜県岐阜市福光東1丁目23-23		
(72) 発明者	岩永 浩 長崎市三川町924-6		
(72) 発明者	古谷 吉男 長崎県長崎市葉山1丁目8番1-1003号		
(72) 発明者	菱川 幸雄 岐阜県各務原市須衛町四丁目179番地の1 シーエムシー技術開発 株式会社内		